

CLIPPEDIMAGE= JP402136292A

PAT-NO: JP402136292A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02136292 A

TITLE: THERMAL TRANSFER RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: May 24, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUBO, TAKASHI

TAGIWA, IZUMI

OOTAKE, HIDEMUNE

MARUYAMA, KATSUJI

HOTTA, YOSHIHIKO

IKEDA, ITSUO

KOGURE, MASAAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP63290976

APPL-DATE: November 16, 1988

INT-CL (IPC): B41M005/30;B41M005/26 ;C09K019/00 ;G02F001/13

US-CL-CURRENT: 428/1.2,428/913

ABSTRACT:

PURPOSE: To eliminate the need to provide dye or pigment transfer media for each color by producing a thermal transfer recording medium by providing on a support an ink layer comprising a heat-fusible substance and a high molecular weight cholesteric liquid crystal substance.

CONSTITUTION: A heat-fusible substance and a high molecular weight cholesteric liquid crystal substance are dissolved in an organic solvent such as benzene to prepare a coating liquid. The coating liquid is applied to a support, such as a paper and a plastic film, followed by drying to provide an ink layer, thereby producing a thermal transfer recording medium. The heat-fusible substance to be used may be, for example, a wax, a higher fatty acid or metallic salt thereof, or a homopolymer or copolymer of an olefin. As the high molecular

weight liquid crystal substance, a thermotropic high molecular weight cholesteric liquid crystal derivative is preferable. The thermal transfer medium thus obtained enables the formation of a color image without providing dye or pigment transfer media for each color. ||

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1990-205584  
DERWENT-WEEK: 199027  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermal transfer recording medium - comprising support, and ink layer(s) contg. heat-fusible compsn. and cholesteric liq. crystal polymer

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0290976 (November 16, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02136292 A	May 24, 1990	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 02136292A	N/A	1988JP-0290976	November 16, 1988

INT-CL (IPC): B41M005/30; C09K019/00 ; G02F001/13

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02136292A

BASIC-ABSTRACT: The medium comprises support and ink layer(s) contg. heat-fusible compsn. and cholesteric liquid crystal polymer material. There are pref. two ink layer(s). Heat-fusible compsn. comprises wax (e.g. carnauba wax), higher fatty acid, its metal salt or ester, and thermoplastic resin. The ink layer may contain one or more kind of liquid crystal material. The liquid crystal polymer material is pref. a thermotropic polymer cholesteric liquid crystal deriv. Its colour changes upon change in temp. and colour at a temp. is fixed by cooling it quickly.

USE/ADVANTAGE - Cholesteric liquid crystal polymer material is used in place of colour pigment or dye in an ordinary thermal transfer recording medium, so that colour image is obtd. by changing recording temp. Colour of the image transferred can be erased or altered by heating again.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0com

TITLE-TERMS:

THERMAL TRANSFER RECORD MEDIUM COMPRISE SUPPORT INK LAYER  
CONTAIN HEAT FUSE  
COMPOSITION CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL POLYMER

DERWENT-CLASS: A89 G05 P75 P81 T04 U11 V07

CPI-CODES: A09-A02A; A12-W07F; G05-F01;

EPI-CODES: T04-G03; U11-A03; V07-K01;

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

Key Serials: 0231 2589 2590 2663 2668 2718 2726 2813

Multipunch Codes: 014 04- 443 477 504 516 518 519 604 659 660

**SECONDARY-ACC-NO:**

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-088874

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1990-159629

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-136292

⑬ Int.Cl. 5

B 41 M 5/30

5/26

C 09 K 19/00

G 02 F 1/13

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月24日

505

6516-4H  
8910-2H  
6715-2H  
6715-2H

B 41 M 5/26

K

P

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 感熱転写記録媒体

⑯ 特願 昭63-290976

⑰ 出願 昭63(1988)11月16日

⑯ 発明者 久保 敬司	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑯ 発明者 田 極 泉	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑯ 発明者 大 猥 英宗	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑯ 発明者 丸 山 勝次	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑯ 発明者 堀 田 吉彦	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑯ 発明者 池 田 五男	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑯ 発明者 小 暮 雅明	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑯ 出願人 株式会社リコー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑯ 代理人 弁理士 佐田 守雄	外1名	

## 明細書

## 1. 発明の名称

感熱転写記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

- 支持体上に、熱溶融性物質及び高分子コレステリック液晶物質を含有するインク層を設けたことを特徴とする感熱転写記録媒体。
- 前記インク層が熱溶融性物質含有層及び高分子コレステリック液晶物質含有層からなる積層構造となっていることを特徴とする請求項1記載の感熱転写記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は加熱により多色記録画像を転写する感熱転写記録媒体に関する。

従来技術

従来、感熱転写記録媒体を用いて多色画像を得るには、各色の熱昇華性染料層もしくは熱溶融性物質と各色の顔料をストライプ状もしくはマトリックス状等の規則的な配列パターンに設

けた熱転写シートが知られており、加熱によって受容シート上に多色画像を形成することに用いられている。

しかしながら、各色の記録画像を得るには転写シート上の各色の熱昇華性染料層もしくは顔料層、例えば、シアン、マゼンタ、イエローなどの各色にサーマルヘッドでそれぞれ印字しなければならない欠点があった。従って、各色のインク層はそれぞれ同一の大きさが必要であった。

目的

本発明は、従来の欠点を克服した、高分子コレステリック液晶物質を含有する熱溶融性インク層を設けた感熱転写記録媒体を用いてサーマルヘッド等の加熱手段によって多色画像を得る記録媒体を提供することを目的とする。

構成

本発明の感熱転写記録媒体は、支持体上に、熱溶融性物質及び高分子コレステリック液晶物質を含有するインク層を設けたことを特徴とす

る。

ここで、熱溶融性インク層は、(i)熱溶融性物質及び高分子コレステリック液晶物質の混合物を支持体上に塗布した單一層の形態か、あるいは(ii)熱溶融性物質含有層及び高分子コレステリック液晶物質含有層をそれぞれ別個に設けた積層構造の形態の何れでも良い。

インク層を單一層として設ける場合、熱溶融性物質と高分子コレステリック液晶物質との混合比は、重量比で、熱溶融性物質：液晶物質=1:0.2~5程度が適当であり、インク層の厚さは1~55μm程度が適当である。

また、インク層を積層構造として設ける場合、熱溶融性物質含有層の厚さは1~5μm程度が適当であり、液晶物質含有層の厚さは10~50μm程度が適当である。

本発明においては、前述のように、支持体上に、熱溶融性物質及び無色もしくは淡色の高分子コレステリック液晶物質を含有した熱溶融性インク層が設けられており、サーマルヘッドな

どによる加熱によって高分子コレステリック液晶物質が熱溶融性物質と共に受容シートの上に転写される。

従って、転写される時の温度に依存して可逆的に光学機能変化による星色を示す。この星色状態変化はサーモトロピック高分子コレステリック液晶が有するラセンピッチの温度に依存して変化するピッチ長に対応した特定波長の光の変化を利用したものである。

また、星色の種類と星色温度は選択されるサーモトロピック高分子コレステリック液晶により任意に変えることができる。従って、サーマルヘッドの表面温度の変化により星色の種類を変えることができる。例えば、120℃で紫、130℃で緑、140℃で赤色などが可能である。

このように、1種類のみの熱溶融性インク層の熱転写シートを用いて転写温度により星色の種類が変えられることは、異なる複数のインク層の熱転写シートを印字記録する必要がなくなることから印字機械の装置がコンパクトにでき

る特徴が有り、印字速度の高速化が可能になる。今、一つの特徴として受容シートに形成された記録画像を消色することにより繰返し異なる記録画像を形成することができる。さらに再加熱により記録画像を異なる色に変色させることも可能である。

熱溶融性物質としては、通常の感熱転写記録媒体における熱溶融性インクを構成する熱溶融性バインダーを用いることができ、例えば、カルナウバワックス、パラフィンワックス、サゾールワックス、マイクロクリスタリンワックス、カスターワックス等のワックス類；ステアリン酸、バルミチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、バルミチン酸亜鉛、メチルヒドロキシステアレート、グリセロールモノヒドロキシステアレート等の高級脂肪酸あるいはその金属塩、エステル等の誘導体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエ

チレン、ポリ四弗化エチレン、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体等のオレフィンの単独又は共重合体あるいはこれらの中導体等からなる熱可塑性樹脂などが用いられる。

本発明は、インク層中に1種またはそれ以上の液晶物質を含有させることが特徴であり、液晶物質は好ましくはサーモトロピック高分子コレステリック液晶誘導体である。液晶物質を用いることにより転写画像は、温度に依存して星色変化が可逆的に得られる。

これは、高分子コレステリック液晶が有する螺旋ピッチが温度に依存して変化し、ピッチ長に対応した特定波長の光を選択的に反射あるいは透過する性質を有し、対応温度に加熱後、急冷することにより螺旋ピッチも固定化され、特定波長の反射あるいは透過による星色状態も安定化できることによる。

星色の種類と星色温度は選択されるサーモト

ロピック高分子コレステリック液晶により任意に変えることができる。

本発明で使用される高分子液晶物質は、好ましくはサーモトロピック高分子コレステリック液晶誘導体である。いずれの場合も主鎖あるいは側鎖中に光学活性単位が含まれていることが必要であり、光学活性単位を有するメソゲン基をビニルモノマー（アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル等）にスペーサーの存在あるいはスペーサーなしで結合させた液晶モノマーの付加重合体、または高分子の骨格鎖に反応性メソゲンモノマーを結合させる、ポリ[オキシ（メチルシリレン）]のSi-H結合にビニル置換メソゲンモノマーを側鎖に付加したもの、あるいは低分子メソゲンやコレステロール誘導体を官能基に付加したもの、またはコレステリック液晶を形成するポリベブタノイドへのエステル化反応等があり、コレステリル- $\omega$ -(4-メタクリルオイルオキシフェニルアルカノエート)、コレステロール誘導体とネマチック性液

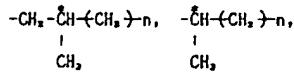
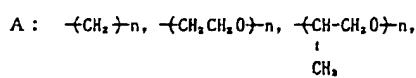
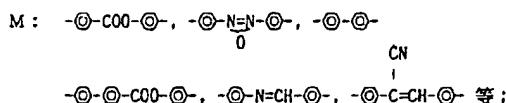
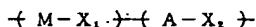
晶分子を付加したシロキサン誘導体または共重合体、ポリグルタミン酸のベンジルエステルとデシルエステルの共重合体等が代表的なサーモトロピック高分子コレステリック液晶として知られている。

（以下余白）

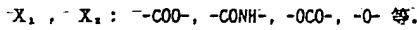
以下、本発明で使用される高分子液晶物質の具体例を下記に示す。

#### i) 主鎖型液晶高分子

下記構造を有するポリエステル、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリエーテル等の単独重合体または共重合体：

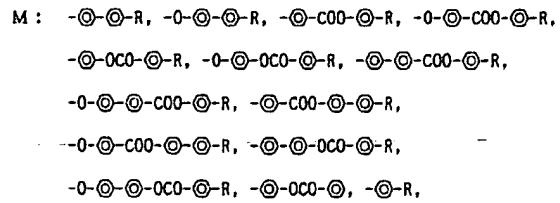
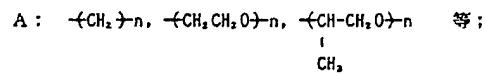
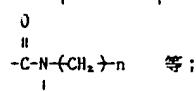
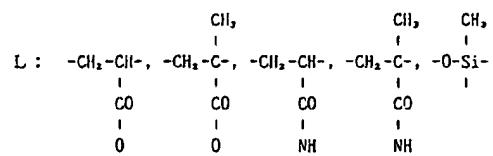
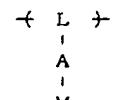


(\*は光学活性炭素原子を示す。)



#### ii) 側鎖型液晶高分子

下記構造を有するビニル系高分子、シロキサン系高分子等の単独重合体または共重合体：

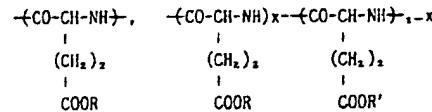


コレステロール誘導体 等；

( $\oplus$  は光学活性炭素原子を示し、Rはアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、分枝アルキル、置換アルキル、水素原子等の置換基を示す。)

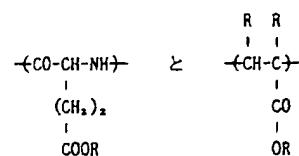
## iii) 剛直主鎖型液晶高分子

下記構造を有するポリペプチドの他、ポリイソシアネート及びセルローズ誘導体の単独重合体または共重合体：



(R及びR'はアルキル、アルコキシアルキル、アラルキル、アリール基等を示す。)

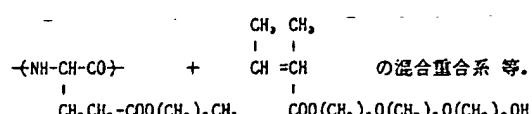
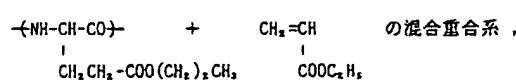
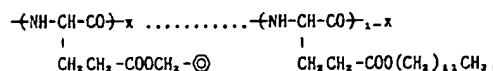
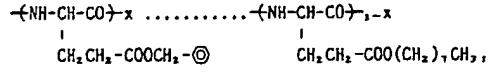
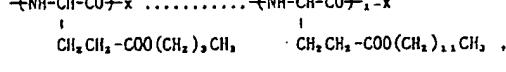
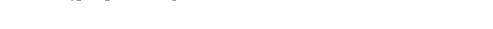
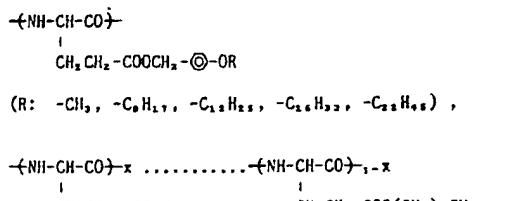
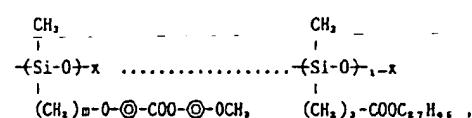
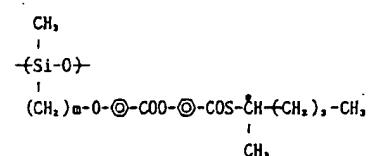
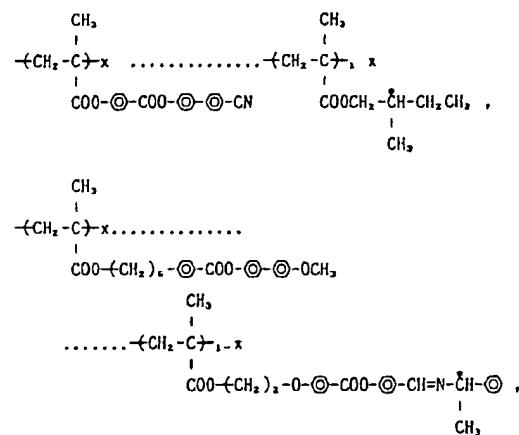
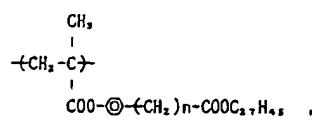
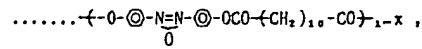
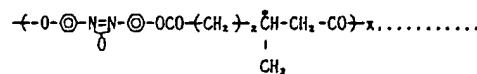
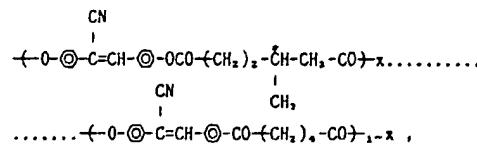
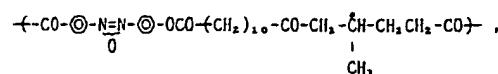
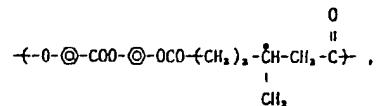
あるいは、以下の剛直主鎖型と側鎖型との混合系の液晶高分子：



(Rはアルキル基等を示す。)

次に、本発明で用いる好みしいコレステリッ

ク液晶高分子の構造具体例を示す。



インク層の形成方法としては、(i)熱溶融性物質及び高分子液晶物質を溶媒中に溶解し、塗布乾燥させる方法、あるいは(ii)溶媒を用いず、熱溶融性物質及び高分子液晶物質の両者を加熱、溶融、混合し、その後、冷却して感熱層シートを形成する方法等がある。

インク層形成用の溶媒としては、熱溶融性物質及び高分子液晶物質の種類によって各種のものを用いることが可能である。例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等の有機溶剤が挙げられる。

塗布方法としてはキャスティング法等の従来公知の塗布方法が、任意に使用できる。

支持体としては、紙、合成紙、プラスチックフィルム、特にコンデンサーペーパー、ポリエスチルフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリサルホンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム等のフィルムが使用され、また、

ラック等の導電性粉末を分散させて抵抗値を絶縁体と良導体との間に調整した支持体、またこれらの支持体に前述のような導電性金属を蒸着またはスパッタリングさせた支持体を用いれば良い。これらの支持体の厚さはジュール熱の伝導効率を考慮すると、2~15ミクロン程度であることが望ましい。

また、レーザー光転写法に用いる場合には、支持体としてレーザー光を吸収し、発熱する材質を選べば良い。例えば従来の熱転写用フィルムにカーボン等の光吸収熱変換材を含有させるか、又は吸収層を支持体の表、裏面に形成したものが使用される。

以下、本発明を下記の実施例に基づいてさらに具体的説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお「部」及び「%」はいずれも重量基準である。

#### 実施例 1

熱溶融性物質：カルナウバワックス 10部  
オレイン酸エステルオイル 5部

支持体の裏面には必要に応じて従来慣用の耐熱性潤滑層を設けても良く、また、被膜を保護する保護層を適宜設けても良い。

以上の説明は感熱ヘッドを用いての記録方法により説明したが、本発明の転写媒体は、記録熱エネルギーを感熱ヘッド以外の方法によって付与する記録方法、例えば、熱印版、レーザー光、あるいは支持体等媒体中で発生するジュール熱による方法に対しても用いることができる。このうち、媒体中で発生するジュール熱を用いる、所謂通電感熱転写法が最もよく知られ、例えばUSP4,103,066、特開昭57-14060、特開昭57-11080、あるいは特開昭59-9096等の多くの文献に記載されている。

この通電転写法に用いる場合には支持体として比較的耐熱性の良いポリエスチル、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ナイロン、ポリイミド、芳香族ポリアミド等の樹脂に、アルミニウム、銅、鉄、錫、亜鉛、ニッケル、モリブデン、銀等の金属粉及び／又はカーボンブ

を下記の溶媒、

メチルエチルケトン	30部
トルエン	55部

に加温溶解する。

この熱溶融性物質溶液を厚さ6μmのポリエスチルフィルム上にワイヤーバーで塗布し、100℃で1分間乾燥して厚さ2μmの熱溶融性物質層を形成した。

次いで、液晶溶液として

L-グルタミン酸-γ-ベンジル/L-グルタミン酸-γ-ドデシル共重合体(ドデシル基含量37.5%)	15部
---	-----

クロロホルム	35部
--------	-----

よりなる溶液を調製し、前記熱溶融性物質層上に塗布し、加熱乾燥して厚さ30μmの高分子コレステリック液晶層を形成し、感熱転写記録媒体を製造した。

次にこのようにして得られた転写記録媒体の塗工面を、厚さ100μmのポリエスチルフィルム(受容シートA)及び坪量100g/m<sup>2</sup>の黒色上質紙(受容シートB)上にそれぞれ重ねて、転写媒体の裏面からサーマルヘッドを用いて加熱転

写したところ、130℃で緑色を帯びた黄色に、140℃で桃赤色に、そして150℃で緑色を帯びた青色に呈色した転写記録画像が得られた。

転写画像が形成された受容シートAをオーバーヘッドプロジェクターで投写したところ、鮮明なカラー画像が得られた。

#### 実施例 2

実施例1で準備された転写記録画像を有する受容シートBを温度110℃に加温して、転写記録画像を消色した。再度、実施例1と同様な条件で転写媒体を重ねて印字したところ、同様な鮮明なカラー画像が形成された。

#### 実施例 3

カルナウバワックス	10部
オレイン酸エステルオイル	5部
L-グルタミン酸-γ-ベンジル/L-グルタミン酸-γ-ドデシル共重合体 (ドデシル基含量 37.5%)	10部
クロロホルム	40部
メチルエチルケトン	35部

よりなる溶解液を厚さ6μmのポリエステルフィルム上にワイヤーバーで塗布し、100℃で1分

間乾燥して厚さ20μmの感熱転写層を形成し、感熱転写記録媒体を作成した。

次いで、このようにして得られた転写媒体を用いて実施例1と同様にして転写画像を形成し、オーバーヘッドプロジェクターで投写したところ、鮮明なカラー画像が得られた。

また、この転写記録画像の一部を150℃で再加熱したところ、貨色や、桃赤色であった画像も全て緑色になった。

#### 効 果

以上述べたように、本発明の感熱転写媒体はインク層中に染顔料の代わりに高分子コレステリック液晶物質を用いているので、各色の染顔料の転写媒体を準備せずにカラー画像を形成でき、またその画像を再加熱することにより消色及び変色させることができるという利点がある。

特許出願人 株式会社リコー  
代理人 弁理士 佐田守雄外1名

